



Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00799).

ОДНОМЕРНЫЕ КИСЛОРОДНО-ИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$.

Михайловская З.А., Петрова С.А., Буянова Е.С.

Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

Систему $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ изучают уже около века, однако молибдаты висмута продолжают оставаться интереснейшими объектами исследования с фундаментальной и прикладной точки зрения. Особенно много пробелов остается в области системы с высоким содержанием висмута, т.к. подобные составы не проявляют ярких каталитических свойств, и поэтому, активно не исследовались. Такими соединениями являются сложные оксиды на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$, содержащего колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, тетраэдры MoO_4 и изолированные атомы Bi. $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$ кристаллизуется в моноклинной или триклинной симметрии, и предположительно проявляет кислородно-ионный характер проводимости, причем перенос заряда осуществляется вдоль колонок $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$.

Данная работа посвящена исследованию возможности получения и исследованию свойств замещенных молибдатов висмута с общими формулами $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34-\delta}$, где $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Zr}$ и $\text{Bi}_{13-y}\text{Me}_y\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$, где $\text{Me} = \text{In}, \text{Co}$. Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии и методом соосаждения. Фазовый состав контролировали посредством РФА. Установлено, что образование однофазного продукта возможно при замещении молибдена на Co и Zr в интервале концентраций до $x=0.2$. В случае использования $\text{V}, \text{Zr}, \text{Co}$, отчасти Nb , в продукте, наряду с фазой твердого раствора, присутствует небольшое количество примесей. Замещение Ti и In приводит к нерегулярным многофазным образцам.

Исследование порошка посредством лазерного рассеяния показало, что геометрические размеры частиц лежат в пределах 1-10 мкм.

Химический состав образцов по металлическим компонентам контролировали методами АЭС и ААС. Показано соответствие состава продукта составу исходной шихты.

Для исследования электропроводящих свойств спеченных образцов использован метод импедансной спектроскопии. Показано, что даже неоднородные образцы проявляют существенное увеличение электропроводности по сравнению с матрицей. Максимум проводимости среди изученных составов приходится на кобальт-замещенный образец с концентрацией металла $x=0.2$, и молибдат, замещенный цирконием ($x=0.4$). Для данных соединений величина электропроводности $-\lg(\sigma)$ при 350°C и 700°C равна примерно 3.9 и 2.3 $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно (что соответствует величинам в 5.0 и 2.9 $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ для матричной фазы). Энергия активации проводимости составила 0.55-0.6 эВ.

Исследование плотности и пористости спеченных образцов проводили при помощи пикнометрического и гидростатического методов, сканирующей электронной микроскопии. Плотность однофазных образцов и образцов с незначительным количеством примеси соответствует рентгенографической. Выявлена высокая степень спекания образцов (линейное увеличение зерен образца в 5 раз происходит уже после 8 часов спекания брикета), их малая пористость. Посторонняя фаза молибдатов висмута присутствует в виде изолированных небольших зерен на поверхности, и существенно не влияет на такие макро-свойства, как электропроводность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».